ELEKTRONENBEUGUNG AN TELLUR - FLUOR - VERBINDUNGEN

$(CF_3)_2Te$, $(CF_3)_2TeF_2$, $(CF_3)_2TeCl_2$

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS-JÜRGEN RAMME
aus Oberhausen

1984

ELEKTRONENBEUGUNG AN TELLUR - FLUOR - VERBINDUNGEN

$(CF_3)_2Te$, $(CF_3)_2TeF_2$, $(CF_3)_2TeCl_2$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS-JÜRGEN RAMME
aus Oberhausen

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1984

Dekan: Prof. Dr. J. Strähle

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. V. Hoffmann

A b s t r a c t

Ramme, Klaus-Jürgen:

Elektronenbeugung an Tellur-Fluor-Verbindungen ($(CF_3)_2Te$, $(CF_3)_2TeCl_2$, $(CF_3)_2TeF_2$

Die Moleküle $(CF_3)_2Te$, $(CF_3)_2TeCl_2$ und $(CF_3)_2TeF_2$ wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen untersucht.
Die Strukturbestimmung ergab für $(CF_3)_2Te$ die Abstände: Te-C = 2.158(7) Å, C-F = 1.335(3) Å und die Winkel CTeC = 90.2(1.4)°, TeCF = 111.3(0.3)°. Das Ergebnis wurde im Zusammenhang mit den Analogen der VI. Hauptgruppe diskutiert.
Die geometrischen Parameter des $(CF_3)_2TeCl_2$ mit axialen Chloratomen zeigen eine Abweichung vom VEPA-Modell. Die Abstände sind: Te-C = 2.182(6) Å, C-F = 1.321(2) Å, Te-Cl = 2.392(7) Å; die Winkel: CTeC = 97.29(0.66)°, ClTeCl = 176.72(1.45)°, TeCF = 110.89(0.22)°, Tau (Drehung der CF_3-Gruppen gegeneinander) = 45.5(0.7)°.
Das $(CF_3)_2TeF_2$ zeigt eine ungewöhnliche Winkelverkleinerung der equatorialen CF_3-Gruppen im Winkel CTeC = 85.14(0.4)°, die auf intramolekulare F..F-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Die Abstände sind: Te-C = 2.140(2) Å, C-F = 1.334(1) Å, Te-F = 1.854(2) Å; die Winkel: CTeC (s.o.), TeCF = 111.61(0.1)°, FCF = 107.25(0.2)° und FTeF = 161.49(0.2)°.

Denkt nicht, ich sei unglücklich.
Ich freue mich, daß ich denke.
Denkt ihr, daß ich mich freue.

Bewußtsein ist Tanz der Freude.
Mein Bewußtsein tanzt
vor der Lampe des Regens
vor der Hülse der Wand
vor dem Lebensmittelladen mit Kohlversammlungen
vor den Lippen sprechender Freunde
vor der eigenen unerwarteten Hand
vor der nicht ausgehöhlten Skulptur der Wirklichkeit-
im Luxus des allerbesten Spiels
und der erhabensten Andacht
unabdingbar
tanzt mein Bewußtsein.

Und wenn der Reigen reißt
wie ein gewöhnlicher Knäuel,
dann fahre ich in den Himmel -
wo nichts empfunden wird,
wo ich von Anbeginn da war, bevor ich war,
wo ich bis zum Ende sein werde, wenn ich nicht sein werde,

dort - ist die Freude unbeschreiblich.
...
Das ist alles.

(Miron Białoszewski)

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie für die ständige Hilfsbereitschaft und im besonderen Prof. Dr. H. Oberhammer für die ausführlichen Diskussionen und Ratschläge.

Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	7
2.	Überblick über die theoretischen Grundlagen	9
2.1	Streuung an einem kugelsymmetrischen Potential	10
2.2	Streuintensitätsformel für verschiedene Molekülmodelle	13
2.3	Berücksichtigung der Gerüstschwingungen	14
2.4	Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion	16
3.	Experimentelles und Ergebnisse	19
3.1	Struktur des $(CF_3)_2Te$	22
3.2	Struktur des $(CF_3)_2TeCl_2$	28
3.3	Struktur des $(CF_3)_2TeF_2$	35
4.	Struktur-Analyse	41
4.1	$(CF_3)_2Te$	42
4.2	$(CF_3)_2TeCl_2$	43
4.3	$(CF_3)_2TeF_2$	44
5.	Diskussion	45
6.	Zusammenfassung	47
7.	Anhang	
7.1	Rechnerprogramme	48
7.2	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	50
8.	Literatur	51

1. Einleitung und Problemstellung

Tellur als Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems besitzt sechs Valenzelektronen und ist in Te(II)-, Te(IV)- und Te(VI)-Verbindungen bekannt.
Die meisten Spezies dieses Elements sind schwer flüchtig und daher der Untersuchung in der Gasphase entzogen. Eine Ausnahme bilden die perfluorierten (perhalogenierten) Moleküle (z. B. TeF_6[1], $Te_2O_2F_8$[2], Te_2OF_{10}[3]).
Bei der formalen Oxidationsstufe Te(II) (Te_2[4], $Te(CH_3)_2$[5], H_2Te[6]) interessiert im Zusammenhang mit den analogen Verbindungen von O, S, Se besonders der Effekt der Substitution CH_3/CF_3 sowie die Abhängigkeit des Winkels XYX (Y = Element der VI. Hauptgruppe, X = CH_3/CF_3).
Die Stereochemie der Te(IV)-Verbindungen als trigonaler Bipyramide läßt sowohl Vergleiche zur VI. als auch zu isoelektronischen Molekülen der V. Hauptgruppe zu ($(CF_3)_2PF_3$[7], $(CF_3)_3PF_2$[7], F_4PH[8], $(CH_3)PF_4$[9], $(CF_3)PF_4$[7,10], $(CF_3)_2SF_2$[11]).
Für $(CF_3)_2TeCl_2$ und $(CF_3)_2TeF_2$ sollten nach dem VEPA-Modell[12] mit Berücksichtigung der Größen der Gruppen und des Zentralatoms die elektronegativsten Gruppen axial stehen, d. h. $-CF_3$ mit einer Elektronegativität von 3.29[13] sollte -Cl (3.16[14]) auf die äquatoriale Stelle verdrängen.
Im $(CF_3)_2TeF_2$ sollte -F (3.98[14]) axial stehen.
Die Pseudorotation der trigonal bipyramidalen Moleküle erschwert es langsamen Untersuchungsmethoden[15] (größer 10^{-11} sec), die verschiedenen Konformere aufzulösen, während mit Hilfe der Elektronenbeugung (10^{-17}sec) der Nachweis für eine be-

UNIV. LEIDEN

stimmte Struktur oder für das Vorliegen einer Konformationsisomerie erbracht werden kann ($(CF_3)PF_4$[10], PF_5[16]).

2. Überblick über die theoretischen Grundlagen[17,18]

Beugungserscheinungen treten auf, wenn die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung des zu untersuchenden Objekts liegt (bei Molekülen im Ångström-Bereich).
Aufgrund zu kleiner Streuintensitäten lassen sich von z. B. Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlen in der Gasphase nur letztere verwenden.
Es wird ein monochromatischer Elektronenstrahl erzeugt, dessen Streuintensitäten nach dem Zusammentreffen mit der zu untersuchenden Substanz auf einer Photoplatte festgehalten werden.
Betrachtet man nur die elastische Streuung, d.h. Änderungen der Energie und Wellenlänge des wechselwirkenden Elektrons seien ausgeschlossen, so kann der Streuprozeß quantitativ mit Hilfe von:

$$\sigma(\vartheta) = \frac{I(r,\vartheta)}{I}^{19},$$

dem Wirkungsquerschnitt, beschrieben werden.
$I(r,\vartheta)$ ist dabei die Intensität der gestreuten Elektronen.
I ist dabei die Intensität der einfallenden Elektronen.
Nach der Streutheorie besteht ein Zusammenhang

$$\sigma(\vartheta) \sim 1/R^2 \; f(\vartheta)^2.$$

Diese Proportionalität wird durch Aufstellen einer Wellengleichung ausgenutzt. Sie beschreibt den Vorgang der Streuung als aktivierende ebene Welle (Einfalls-Elektron) und resultierende Kugelwelle mit richtungsabhängiger Amplitude:

$$\Psi(r,\vartheta) = A\left[e^{ikz} + e^{ikR}/R \; f(\vartheta)\right] \qquad (1)$$

mit

e^{ikz}	einfallende ebene Welle
e^{ikR}/R	auslaufende Kugelwelle
k	$2\pi/\lambda$
R	Abstand vom Streuzentrum
$f(\vartheta)$	Streuamplitude
z	Einfallsrichtung
A	Normierungsfaktor
ϑ	Ausfallsrichtung

2.1 Streuung an einem kugelsymmetrischen Potential

Die Streuung des Elektronenstrahls am kugelsymmetrischen Potential des Atoms wird durch eine zeitunabhängige Schrödingergleichung beschrieben:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r,\vartheta) = E\psi(r,\vartheta) \qquad (2)$$

mit

$\hbar$	$h/2\pi$
m	Masse
∇^2	LaPlace-Operator
V(r)	kugelsymmetrisches Potential des Atoms

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2\int\frac{\rho(r_a)}{r-r_a}\,dr_a \qquad (3)$$

Z	Kernladungszahl
r	Atomradius
r_a	Atomradius außen (mit Elektronenwolke)
$\rho(r_a)$	Dichte innerhalb r_a
e	Elektronenladung

$\Psi(r,\vartheta)$ Wellengleichung

E resultierende Eigenfunktion

Für schnelle Elektronen, große Streuwinkel und Kernladungszahldifferenzen größer als zehn kann eine Näherung (1. Bornsche Näherung) Verwendung finden, die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Molekülelektronen und Energieaustausch mit dem Molekül ausschließt.

Die Streuamplitude stellt sich dabei wie folgt dar:[20]

$$f(s) = -\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty r^2 V(r)\,\frac{\sin sr}{sr}\,dr \qquad (4)$$

$$s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}$$

Ersetzen des Potentials V(r) in Gl. (4) ergibt:

$$f(s) = \frac{2me^2}{\hbar^2}\,\frac{Z-F(s)}{s^2} \qquad (5)$$

F(s) ist der Atomformfaktor, der die Elektronenverteilung im Atom beschreibt:

$$F(s) = 4\int_0^\infty (r)\, r^2\,\frac{\sin sr}{sr}\,dr$$

Die Streuintensität I(s) ergibt sich mit dieser Streuamplitude zu:

$$I(s) = \frac{|f(s)|^2 I}{R^2}$$

$$I(s) = \frac{4m^2e^4I}{\hbar^4R^2} \frac{[Z - F(s)]^2}{s^4} \qquad (6)$$

Die Anwendung von Gl. (6) auf punktförmige Teilchen (F(s)=0) zeigt die Übereinstimmung mit der Rutherfordschen Streuformel.

Die Einschränkungen der Bornschen Methode gelten nicht für die Partialwellenmethode[21], die die ebene Elektronenstrahlwelle in ein- und ausfallende Kugelwellen zerlegt. Bei elastischer Streuung ändern sich Amplitude und Phase. Die Streuamplitude stellt sich nun dar als Summe über unendlich viele in l gequantelte komplexe Partialwellen:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)(e^{2i\delta_l} - 1) P_l \cos\vartheta \qquad (7)$$

l	Bahndrehimpulsquantenzahl
k	Wellenzahl
δ_l	Streuphasen
$P_l \cos\vartheta$	Legendre-Polynome

Die komplexe Form von $f(\vartheta)$ läßt sich allgemein beschreiben durch einen Absolutbetrag und ein komplexes Glied:

$$f(\vartheta) = |f(\vartheta)| \; e^{i\eta(\vartheta)} \qquad (8)$$

Der Phasenfaktor $\eta(\vartheta)$ hängt von der Einfallsgeschwindigkeit der Elektronen sowie von der Kernladungszahl ab und spielt eine Rolle bei Streuintensitäten von Atompaaren.

2.2 Streuintensitätsformel für verschiedene Molekülmodelle

Die Aufstellung der Streuintensitätsgleichung erfordert einige Annahmen:

1. Die Atome des Moleküls seien starr gebunden.
2. Die Atome als kugelsymmetrische Ladungsverteilungen seien als Streuzentren voneinander unabhängig, d.h. jedem Atom i kann ein Streufaktor $f_i(s)$ und eine Streuphase $\eta_i(s)$ zugeordnet werden[22-25].
3. Die Stellung der Moleküle zum einfallenden Elektronenstrahl sei beliebig.
4. In der Gasphase streue jedes Molekül unabhängig vom anderen.

Diese Bedingungen ermöglichen die Summation der von einzelnen Atomen ausgehenden, interferierenden Kugelwellen zur Gesamtamplitude. Mittelung über alle Raumlagen des Moleküls und Quadratur führen zur totalen Streuintensität[17,18]:

$$I_{tot}(s) = \frac{k}{R^2} \sum_{i=1}^{n} |f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} + \sum_{\substack{i \\ i \neq j}}^{n} \sum_{j}^{n} |f(s)| \, |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (9)$$

R	Abstand des Streuzentrums vom Detektor
k	Konstante bei konstanter Elektronengeschwindigkeit
n	Anzahl der Atome im Molekül
r_{ij}	Abstand zwischen Atom i und Atom j

$|f_i(s)|$ Betrag der atomaren Streuamplitude des Atoms i

$S_i(s)$ inelastischer Streuquerschnitt für Atom i

$\eta_i(s)$ Phase der atomaren Streuamplitude des Atoms i

Die totale Streuintensität kann zusammengefaßt werden als kohärente atomare Streuung mit inkohärentem Anteil im ersten Summanden und den Interferenzen aus kohärenter Überlagerung im zweiten Summanden:

$$I_{tot}(s) = I_{at}(s) + I_{mol}(s) \qquad (10)$$

$I_{mol}(s)$ vermittelt dabei die gesuchten Informationen.

2.3 Berücksichtigung der Gerüstschwingungen

Bislang fielen die Schwingungen des Molekülgerüstes noch aus den Überlegungen heraus, jedoch die Atome des Moleküls schwingen mit einer Dauer von ca. 10^{-13} bis 10^{-14} sec. Die Zeit eines elastischen Zusammenstoßes von 10^{-17} sec garantiert, daß jedes einfallende Elektron einen festen Abstand "sieht". Die Distanz zwischen zwei Atomen weicht vom Gleichgewichtsabstand r_{ij}^e ab, so daß nur eine Berücksichtigung der verschiedenen "festen" Abstände eine befriedigende theoretische Anpassung zuläßt.
Die Erweiterung von r_{ij} durch eine Abstandsverteilung $P_{ij}(r_{ij})$ mit

$$I_{mol}(s) \sim \int_0^\infty \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} P_{ij}(r_{ij})\, dr$$

verschafft diese Möglichkeit[26,27].

Die Schwingungen des Moleküls können als Überlagerung harmonischer Normalschwingungen aufgefaßt werden, und $P_{ij}(r_{ij})$ wird für zwei Atome i,j zu einer Gaußfunktion:

$$P_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2\pi l_{ij}^2} \exp\left[\frac{(r - r_{ij})^2}{2\, l_{ij}^2}\right] \qquad (11)$$

l_{ij}^2 mittlere quadratische Abweichung von r_{ij}

Unter Berücksichtigung der thermisch angeregten Schwingungen durch die Boltzmannverteilung stellt sich die totale Streuintensität dar als:

$$I_{tot}(s) = \frac{k}{R^2}\left[\sum_{i=1}^{n}\left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}\right) + \sum_{i}^{n}\sum_{\substack{j \\ j\neq i}}^{n} |f_i(s)|\,|f_j(s)| \cos(\eta_i(s)-\eta_j(s))\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \exp\left(\frac{-l_{ij}^2 s^2}{2}\right)\right] \qquad (12)$$

Der letzte Faktor der Gleichung (12) zeigt eine Dämpfung durch den Effekt der Molekülschwingungen auf.

Schwingungen senkrecht zu den intramolekularen Abständen führen zu einem "shrinkage effect"[17,28], d. h., ein z.B. lineares dreiatomiges Molekül erscheint gewinkelt und die aufsummierten Abstände werden kürzer. Genaue Kenntnis der Winkel vermeidet diese systematischen Fehler.

2.4 Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

Mit Hilfe der theoretischen Gl. (12) ist ein Vergleich zur experimentellen Intensitätsfunktion möglich.
Der steile Intensitätsabfall dieser theoretischen Funktion kann ausgeglichen werden durch Definition einer modifizierten Intensitätsfunktion. Diese stellt eine um null oszillierende Funktion dar:

$$sM_{theo}(s) = s\,\frac{I_{tot}(s) - I_{at}(s)}{I_{at}(s)}$$

$$= s\,\frac{I_{mol}(s)}{I_{at}(s)} \qquad (13)$$

Die experimentelle molekulare modifizierte Intensitätsfunktion $I^{ex}_{tot}(s)$ enthält jedoch noch bisher unberücksichtigte Größen.
Zum einen muß eine als Untergrundstreuung $I_u(s)$ bezeichnete Funktion, zusammengestellt aus apparativen und atomaren Streuanteilen ($I^{ex}_{at}(s)$), Verwendung finden.
Zum anderen vergrößert sich der zu erfassende Intensitätsbereich auf der Photoplatte durch Einbeziehung eines rotierenden Sektors der Form $f_{Sektor} \sim s^3$ und bewirkt eine multiplikative Erweiterung von $I^{ex}_{tot}(s)$. Eine Eichmessung an Argon gibt einen Wert $f^{ermittelt}_{Sektor}$. $f^{ex}_{Sektor}/f^{ermittelt}_{Sektor}$ wird als 1 angenommen.
Schließlich wird $I^{ex}_{tot}(s)$ mit einem Faktor $s^3/Y(s)$ multipliziert, der den steilen Intensitätsabfall abflacht:

$$I^{ex}_{tot}(s) = k(s)\,(I^{ex}_{mol}(s) + I^{ex}_{u}(s)) \qquad (14)$$

mit $$k(s) = \frac{f_{Sektor}\, s^3}{f^{ermittelt}_{Sektor}\, Y(s)}$$

$k(s)\, I^{ex}_u(s)$ wird graphisch ermittelt.

Die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $sM^{ex}_{mol}(s)$ kann nun mit der theoretischen verglichen werden:

$$sM^{ex}_{mol}(s) = s\,\frac{I^{ex}_{tot}(s) - k(s)\, I^{ex}_u(s)}{k(s)\, I^{ex}_u(s)} = s\,\frac{I^{ex}_{mol}(s)}{I^{ex}_u(s)} \qquad (15)$$

2.5 Die Radialverteilungsfunktion

Eine Fourier-Sinus-Transformation überführt den s-Raum (Å^{-1}) in den r-Raum (Å). Die transformierte Funktion entspricht der Überlappung sämtlicher Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P_{ij}(r_{ij})$. Die neue Funktion heißt Radialverteilungsfunktion.

$$RVF(r) = \int_0^\infty sM(s)\,\sin(sr)\,ds = \sum_{\substack{i}}^{n}\sum_{\substack{j\\ i\neq j}}^{n} \frac{Z_i Z_j}{\sum_{m=1}^{n} Z_m^2}\,\frac{P_{ij}(r)}{r_{ij}} \qquad (16)$$

Dabei wurde die Vereinfachung $\frac{Z_i - F_i(s)}{s^2}$ zu $\frac{Z_i}{s^2}$ eingeführt.

Die auftretenden Gaußverteilungen geben die intramolekularen Abstände wieder und ihre Halbwertsbreite dient zur Ermittlung der Schwingungsamplituden.

Um die Fouriertransformation von 0 bis ∞ durchführen zu können - die Intensitäten laufen nur von s_{min} bis s_{max}! - wird von 0 bis s_{min} die theoretische Modellfunktion verwendet. Der Bereich ab s_{max} kann durch einen Dämpfungsfaktor[17] $e^{-\gamma^2 s^2}$ vernachlässigbar klein gehalten werden:

$$RVF^{ex}(r) = \int_0^{s_{min}} sM^{th}(s)\, e^{-\gamma^2 s^2} \sin(sr)\, ds + \int_{s_{min}}^{s_{max}} sM^{ex}(s)\, e^{-\gamma^2 s^2} \sin(sr)\, ds \qquad (17)$$

3. Experimentelles

Die Substanzen wurden von Prof. Dr. D. Naumann[29,31] (Universität Dortmund) zur Verfügung gestellt.
Die Photometermessungen an den belichteten Platten unternahm Dr. M. Dakkouri (Universität Ulm).

Tab. 1 Thermodynamische Daten

	Fp(°C)	Sub.(°C)	Kp(°C)	Farbe
$(CF_3)_2Te$	-123	-	22.5	hellgelb
$(CF_3)_2TeCl_2$	93-95	45	-	farblos
$(CF_3)_2TeF_2$	185-195	65	-	weiß

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit einem Gasdiffraktographen KD-G2[32] (Balzers KG) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung war ca. 60 kV, die Kameraabstände 250 mm und 500 mm.
Die Wellenlänge der Elektronen wurde anhand einer zu jedem Abstand zugehörigen Eichbeugung an ZnO bestimmt (s.a. Tab. 2).
Die Elektronenbeugungsaufnahme am $(CF_3)_2TeF_2$ wurde mit neuer Substanz wiederholt, da sich die Substanz wahrscheinlich zersetzte. Die zweite Messung wurde unter erhöhten Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt.
Das Probengefäß, das Zuleitungssystem und die Düse waren aus Edelstahl ohne Verwendung von O-Ring-Verbindungen. Die ZnO-Eichbeugung wurde ebenfalls wiederholt.

Tab. 2 Apparative Daten zur Ermittlung der Wellenlänge

	Abstand (mm)	Platte	Belichtung (sec)	λ	σ
$(CF_3)_2Te$	250	Te6	20	4.88505e-2	$5.0x10^{-5}$
	500	Te12	9	4.87594e-2	$5.0x10^{-5}$
$(CF_3)_2TeF_2$ [a]	250	Te26	20	4.85703e-2	$3.0x10^{-5}$
	500	Te19	12	4.85707e-2	$5.0x10^{-5}$
$(CF_3)_2TeCl_2$	250	Te32	22	4.86914e-2	10^{-6}
	500	Te37	14	4.98672e-2	10^{-6}
$(CF_3)_2TeF_2$ [b]	250	M33	20	4.86678e-2	$5.0x10^{-6}$
	500	M27	12	4.87466e-2	$1.5x10^{-5}$

a Zersetzung

b vorliegende Struktur

Tab. 3 Apparative Daten

	Abstand (mm)	Platte	Belichtung (sec)	$T_{Zuf.}$ (°C)	Wehnelt-spannung (kV)	$T_{Düse}$ (°C)	T_{Probe} (°C)	p_{Probe} (torr)
$(CF_3)_2Te$	250	Te3,Te5	35,30	-	3.1	ca. 10	-25	$5.0x10^{-5}$ (A-kohle
	500	Te9,Te11	10,8	-	3.1	ca. 10	-40	$5.0x10^{-5}$ (A-kohle
$(CF_3)_2TeF_2$ [a]	250	Te22,Te23	30,40	85	3.1	ca. 80	78	$5.0x10^{-5}$
	500	Te17,Te18	15,8	85	3.1	ca. 80	78	$5.0x10^{-5}$
$(CF_3)_2TeF_2$ [b]	250	M28,M29	15,25	80	3.1	Metall-	68	$5.0x10^{-6}$
	500	M23,M25	12,8	80	3.1	düse	68	$1.5x10^{-5}$
	(ZnO-Probe neu, Metallprobengefäß)							
$(CF_3)_2TeCl_2$	250	Te27,Te31	20,75	-	3.1	76	70	ca. 10^{-6}
	500	Te35,Te36	15,9	-	3.2	75	70	ca. 10^{-6}

a Zersetzung

b vorliegende Struktur

Tab. 4 Struktur des $(CF_3)_2Te$

geometrische Parameter (Å, Fehler 2σ)

Te-C	2.158(7)	∢CTeC	90.2(1.4)°
C-F	1.335(3)	∢TeCF	111.3(0.3)°

Schwingungsamplituden (Å, Fehler 3σ)

TeC	0.077(4)	TeF	0.088(3)
CF	0.049(3)	FF	0.061(3)
CFTe	0.130(18)	CFG	0.251(25)
F37	0.143(53)	F38	0.288(27)
F49	0.184(22)	CC	0.130(43)
F48	0.329(39)		

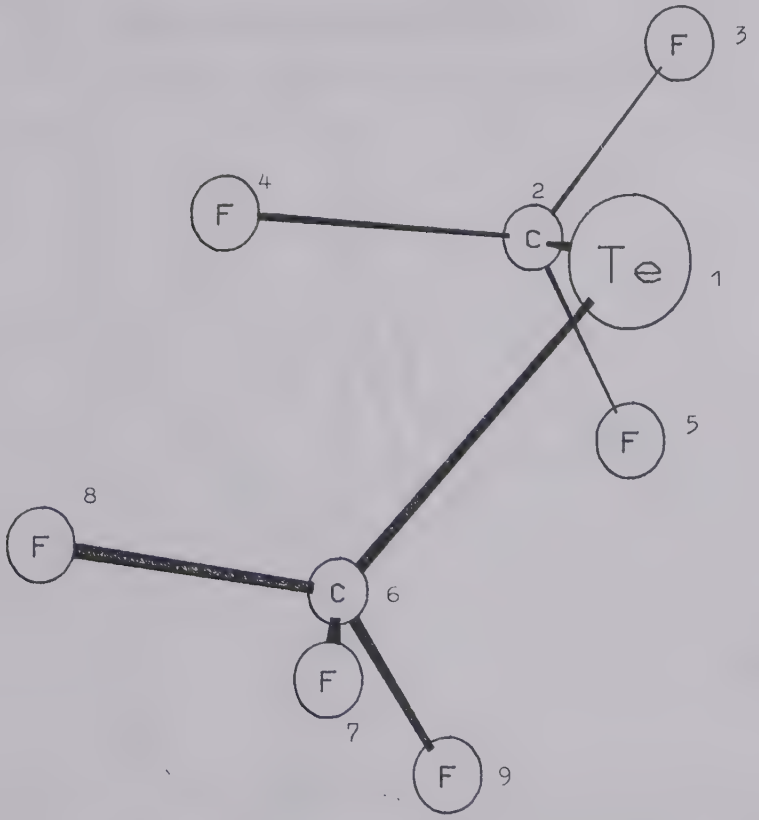
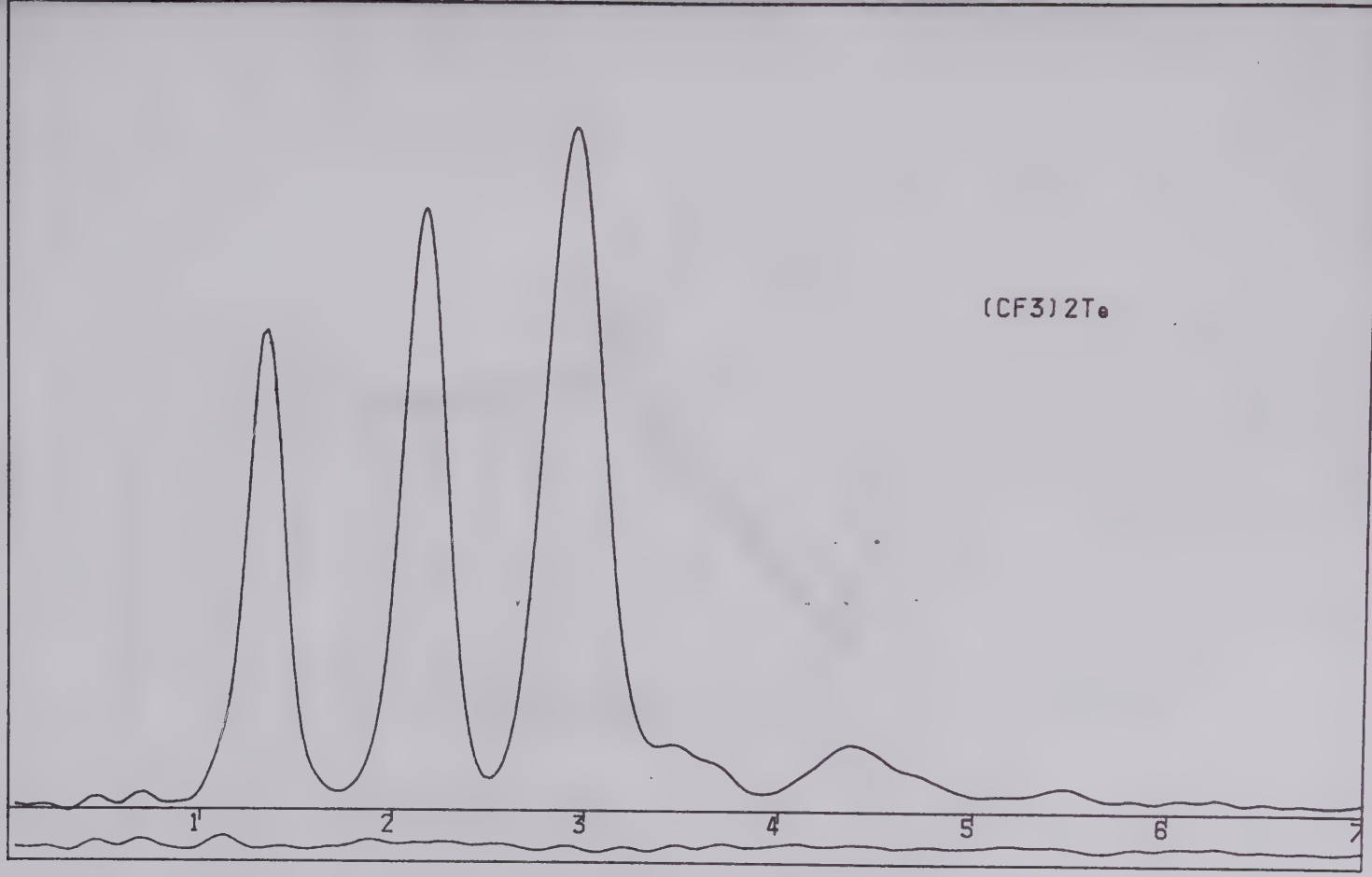
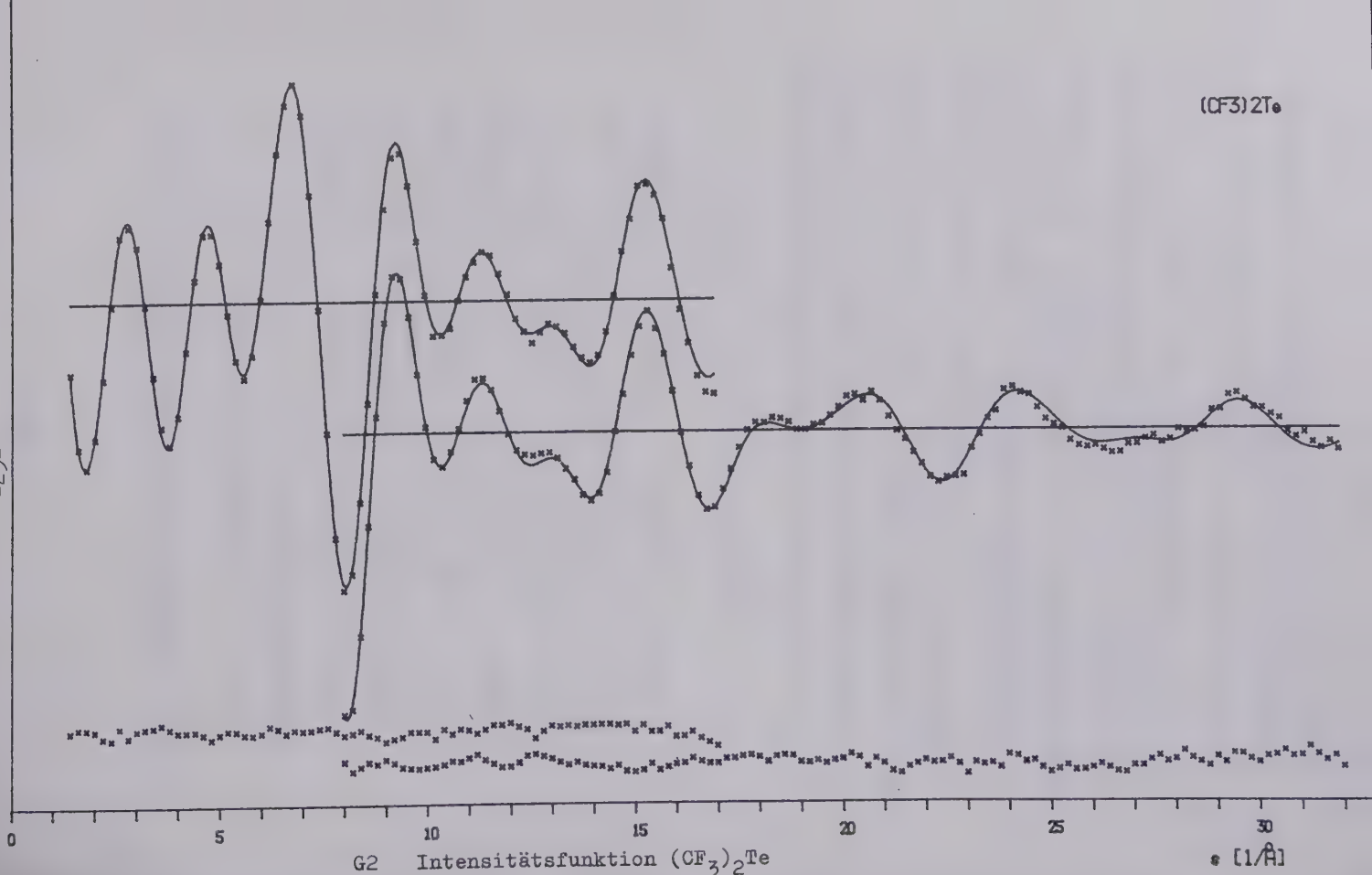


Abb. 1 Struktur des $(CF_3)_2Te$



G1 Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2Te$



G2 Intensitätsfunktion $(CF_3)_2Te$

Tab. 4a Vergleich in der VI. Hauptgruppe

	C-F(H) (Å)	∢XYX (°) X=CF_3(CH_3),	Y-C (Å) Y=O,S,Se,Te
$O(CH_3)_2$[33]	1.091(7)	111.7(4)	1.410(3)
$O(CF_3)_2$[34]	1.327(2)	119.1(0.8)	1.369(4)
$S(CH_3)_2$[35]	1.116(3)	99.05(4)	1.807(2)
$S(CF_3)_2$[36]	1.330(2)	97.3(0.8)	1.819(3)
$Se(CH_3)_2$[37]		96.2(3)	1.943(3)
$Se(CF_3)_2$[38]	1.332(4)	94.1(2.0)	1.980(9)
	1.334(4)	97.0(2.0)	1.975(9)
$Te(CH_3)_2$[37]		94(2)	2.142(5)
$Te(CF_3)_2$*	1.335(3)	90.2(1.4)	2.158(7)

* diese Arbeit

Die Struktur des $Te(CF_3)_2$ paßt in die Entwicklung der VI. Hauptgruppe. Mit größerem Zentralatom nimmt der ∢XYX stetig ab und der Abstand C-F(H) zu. Die Substitution CH_3/CF_3 zeigt bei allen Verbindungen eine Verkleinerung des Winkels XYX sowie eine Verkürzung des Abstandes Y-C.

Nach dem VEPA-Modell ist die Verkleinerung des XYX-Winkels zu erwarten, da die Elektronegativität der Gruppe CF_3 grösser ist als die der Methylgruppe. Dies gilt jedoch nur für genügend große Zentralatome. Die CH_3/CF_3-Substitution bei $O(CH_3)_2$[33,34] führt zu einer Winkelaufweitung (111.7/119.1°), d. h. der sterische Effekt behält in diesen Molekülen den größeren strukturbestimmenden Anteil, und der Elektronegativitätseffekt der Substituenten kann unterdrückt werden.

Tab. 5 Kartesische Koordinaten $(CF_3)_2Te$

	X	Y	Z
Te	0.	0.	0.
C	1.523	1.529	0.
F	0.984	2.751	0.
F	2.306	1.434	1.077
F	2.306	1.434	-1.077
C	1.523	-1.529	0.
F	0.984	-2.751	0.
F	2.306	-1.434	1.077
F	2.306	-1.434	-1.077

Tab. 6 Atomabstände $(CF_3)_2Te$

	Te								
Te	0.	C							
C	2.158	0.	F						
F	2.921	1.335	0.	F					
F	2.921	1.335	2.154	0.	F				
F	2.921	1.335	2.154	2.154	0.	F			
C	2.158	3.058	4.313	3.249	3.249	0.	C		
F	2.921	4.313	5.501	4.519	4.519	1.335	0.	F	
F	2.921	3.249	4.519	2.869	3.587	1.335	2.154	0.	F
F	2.921	3.249	4.519	3.587	2.869	1.335	2.154	2.154	0.

Tab. 7 Struktur des $(CF_3)_2TeCl_2$

geometrische Parameter (Å, Fehler 2σ)

Te-C	2.182(6)	∢CTeC	97.29(0.66)°
C-F	1.321(2)	∢ClTeCl	176.72(1.45)°
Te-Cl	2.392(7)	∢TeCF	110.89(0.22)°
		∢Tau*	45.5(0.7)°

Schwingungsamplituden (Å, Fehler 3σ)

TeC	0.147(30)	TeFCl	0.095(6)
CF	0.053(3)	TeCl	0.094(5)
FF	0.057(5)	ClCF	0.092(23)
CCCl	0.153(22)	CClF	0.086(16)
FFCl	0.165(23)	CCl	0.121(21)
ClClF	0.153(27)	FFF	0.152(44)

* Der Winkel Tau bewirkt eine Drehung der CF_3-Gruppen gegeneinander

Aufgrund der bisher bekannten Ergebnisse wurde zuerst ein Modell erstellt, in dem die CF_3-Gruppen die axiale und die Cl-Atome die äquatoriale Position einnehmen.
Das Experiment zeigt jedoch, daß die Chlor-Atome axial liegen (s. Abb. 2).

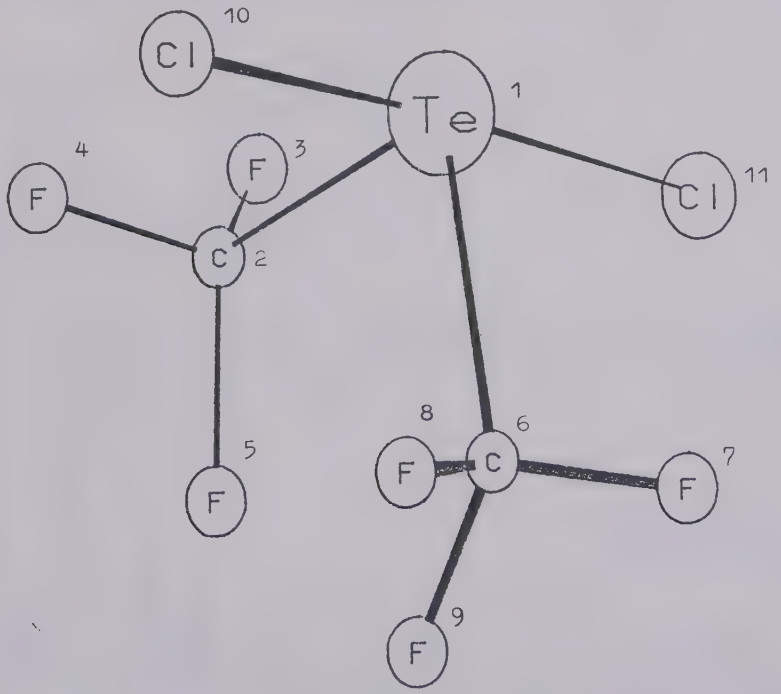
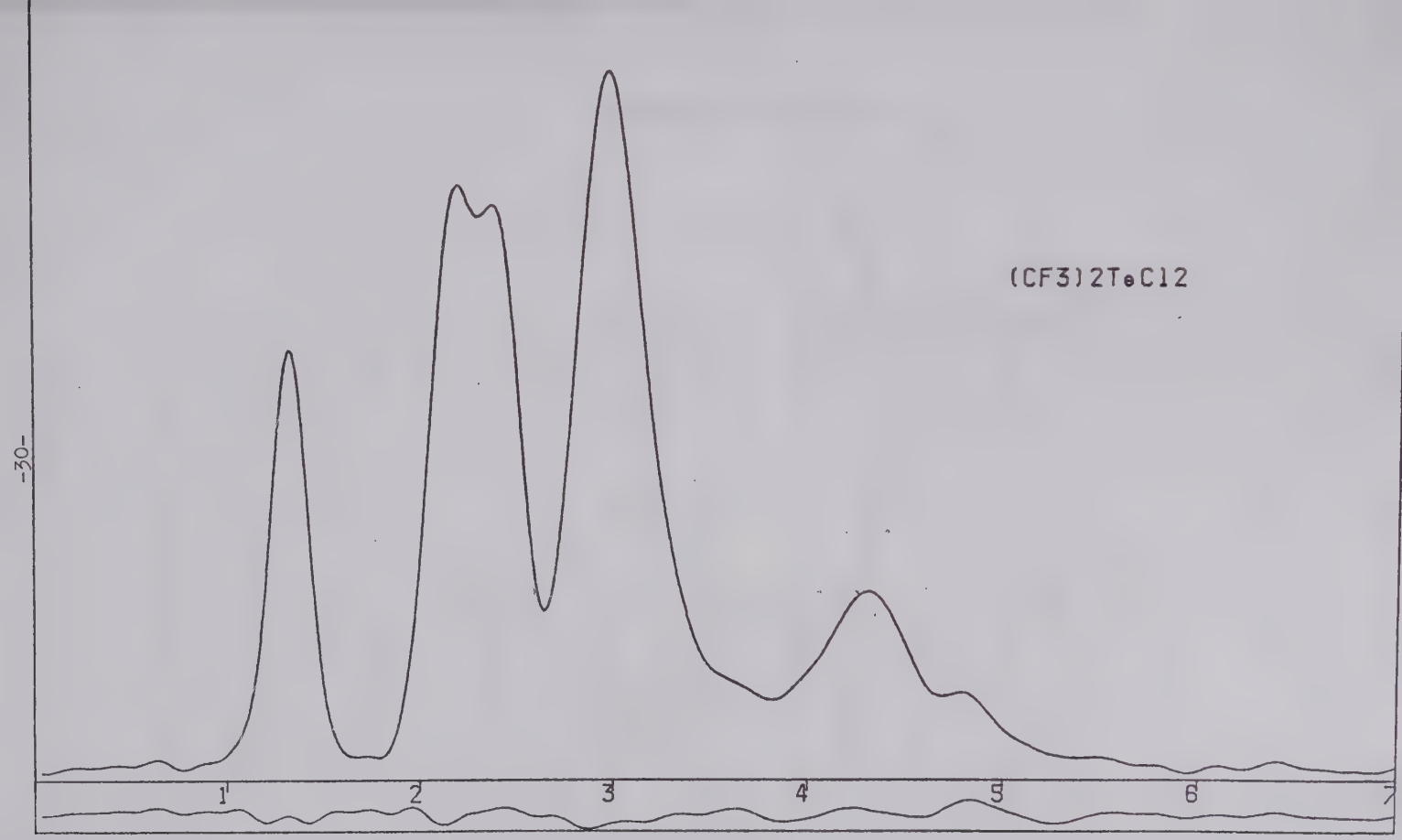
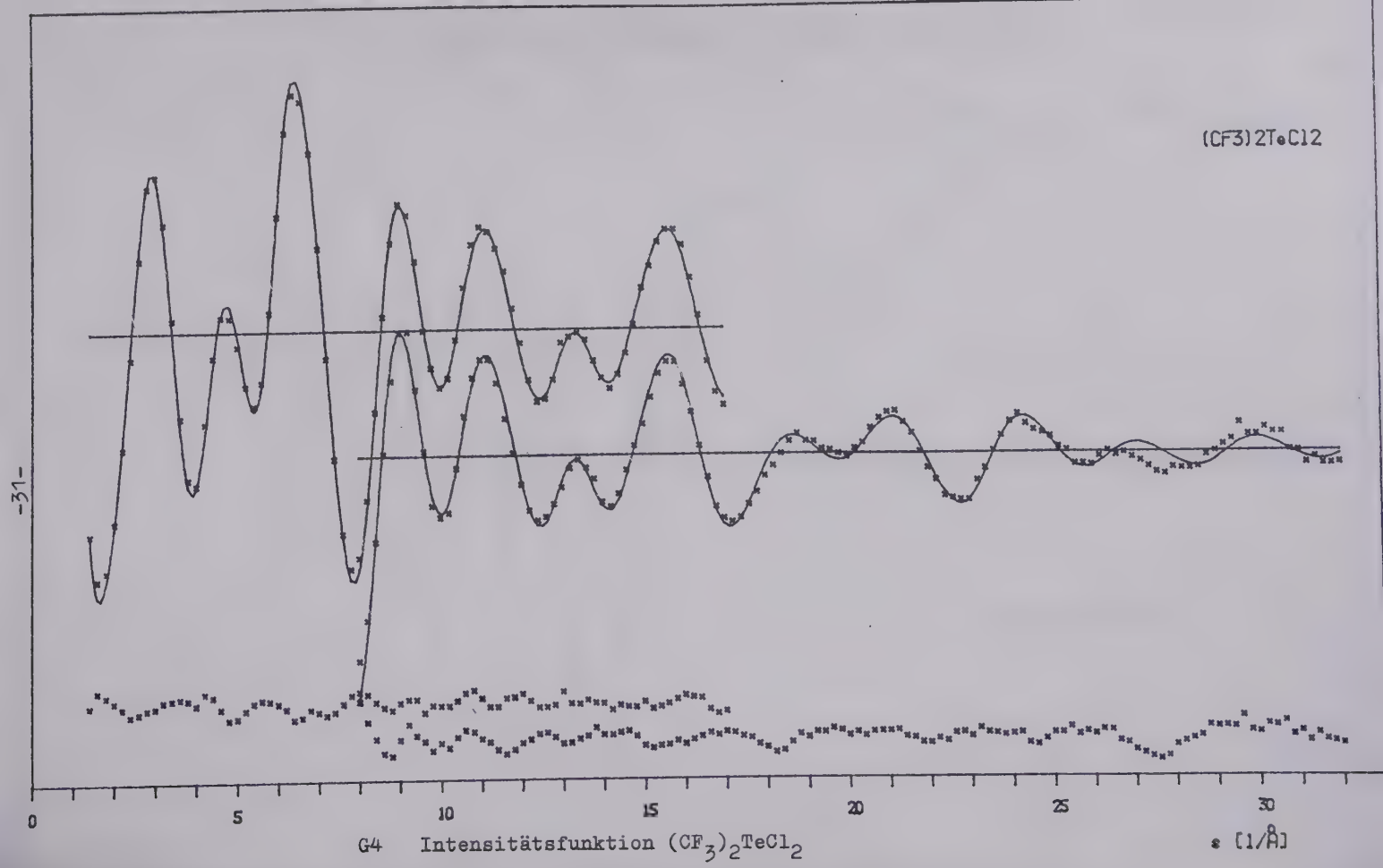


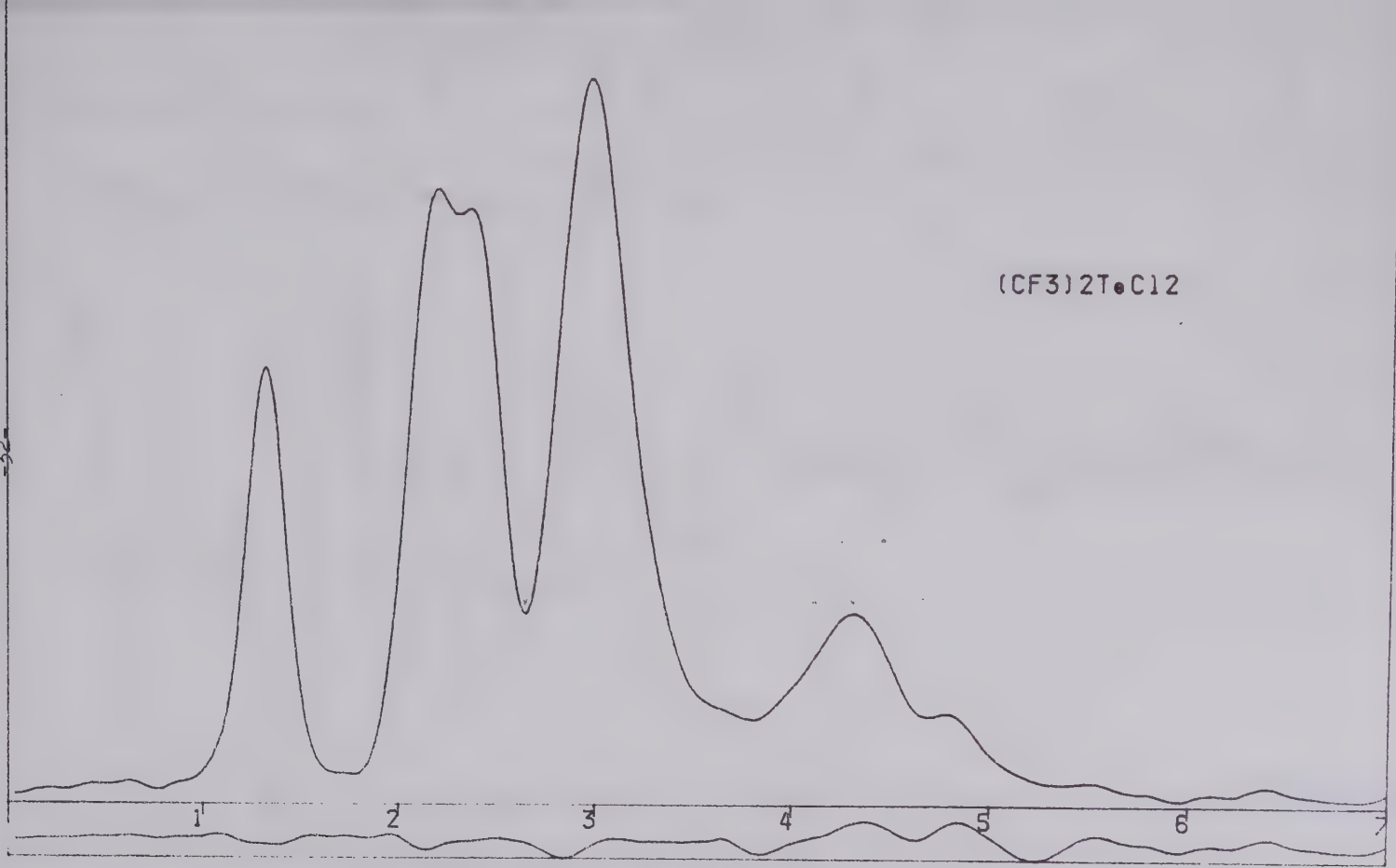
Abb. 2 Struktur des $(CF_3)_2TeCl_2$



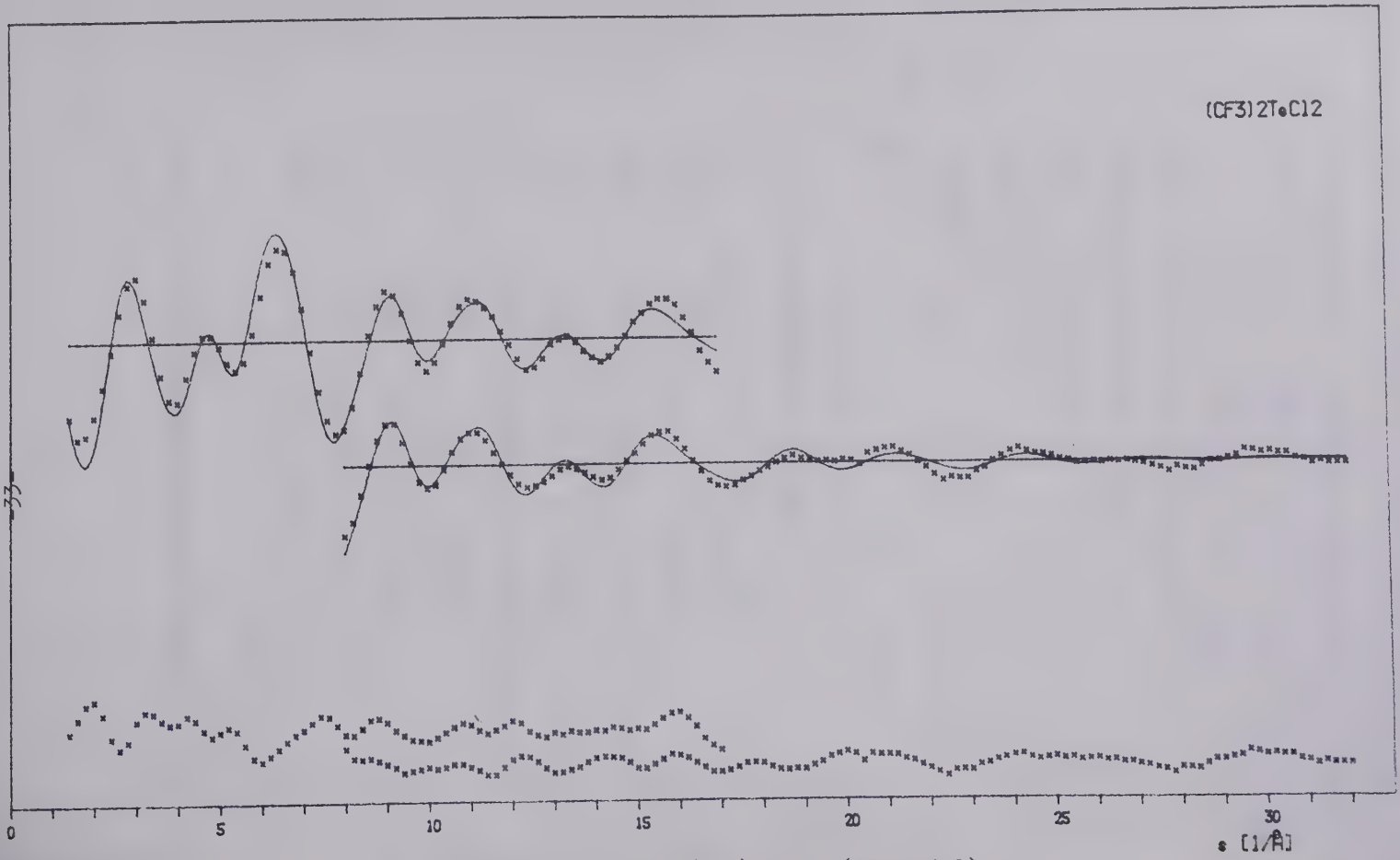
G3 Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$



G4 Intensitätsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$



G5 Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$ (CF_3 axial)



G6 Intensitätsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$ (CF_3 axial)

Tab. 8 Kartesische Koordinaten $(CF_3)_2TeCl_2$

	X	Y	Z
Te	0.	0.	0.
C	1.442	1.638	0.
F	1.104	2.564	0.880
F	2.650	1.202	0.310
F	1.507	2.209	-1.190
C	1.442	-1.638	0.
F	1.104	-2.564	0.880
F	2.650	-1.202	0.310
F	1.507	-2.209	-1.190
Cl	0.066	0.	2.391
Cl	0.066	0.	-2.391

Tab. 9 Atomabstände $(CF_3)_2TeCl_2$

	Te										
Te	0.	C									
C	2.182	0.	F								
F	2.927	1.321	0.	F							
F	2.927	1.321	2.138	0.	F						
F	2.927	1.321	2.138	2.138	0.	C					
C	2.182	3.275	4.306	3.101	4.026	0.	F				
F	2.927	4.306	5.128	4.110	5.217	1.321	0.	F			
F	2.927	3.101	4.110	2.403	3.897	1.321	2.138	0.	F		
F	2.927	4.026	5.217	3.897	4.417	1.321	2.138	2.138	0.	Cl	
Cl	2.392	3.208	3.152	3.529	4.447	3.208	3.152	3.529	4.447	0.	C
Cl	2.392	3.208	4.283	3.927	2.898	3.208	4.283	3.927	2.898	4.782	0

Tab. 10 Struktur des $(CF_3)_2TeF_2$

geometrische Parameter (Å, Fehler 2σ)

Te-C	2.140(2)	∢CTeC	85.14(0.4)°
C-F	1.334(1)	∢TeCF	111.61(0.1)°
Te-F_a	1.854(2)	∢FCF	107.25(0.2)°
		∢F_aTeF_a	161.49(0.2)°

Schwingungsamplituden (Å, Fehler 3σ)

TeF	0.078(5)	FF	0.068(3)
CF	0.057(3)	TeF10	0.116(8)
F310	0.165(37)	F510	0.127(17)
TeC	0.134(18)	CC	0.100 *
CFT	0.141(63)	CFG	0.136(86)
F37	0.141(102)	F38	0.390(190)
F48	0.400 *	F49	0.400 *
CF10	0.141(76)	F410	0.156(41)
FF10	0.158 *		

* angenommen

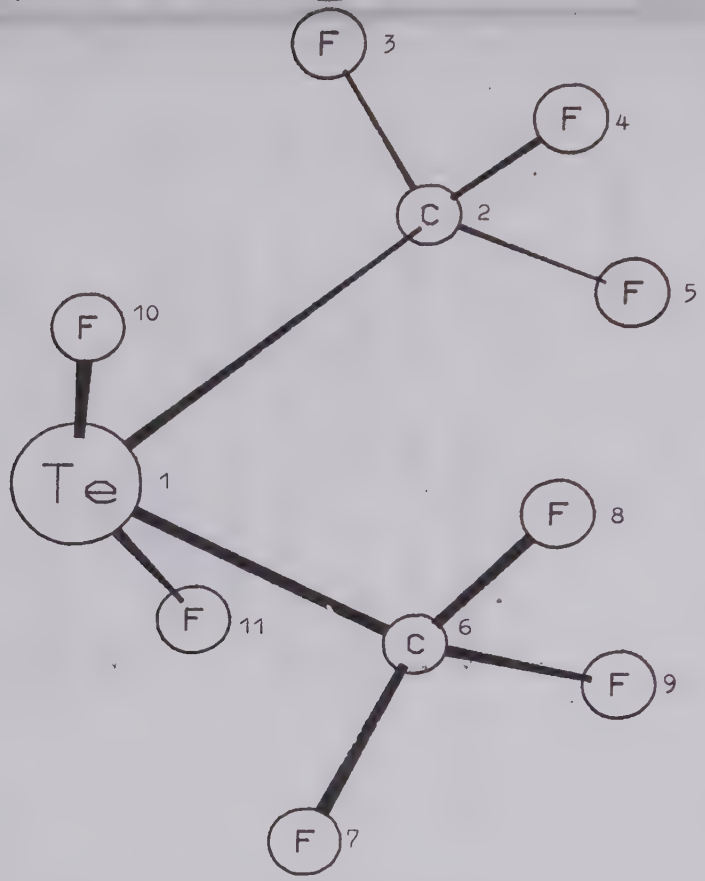
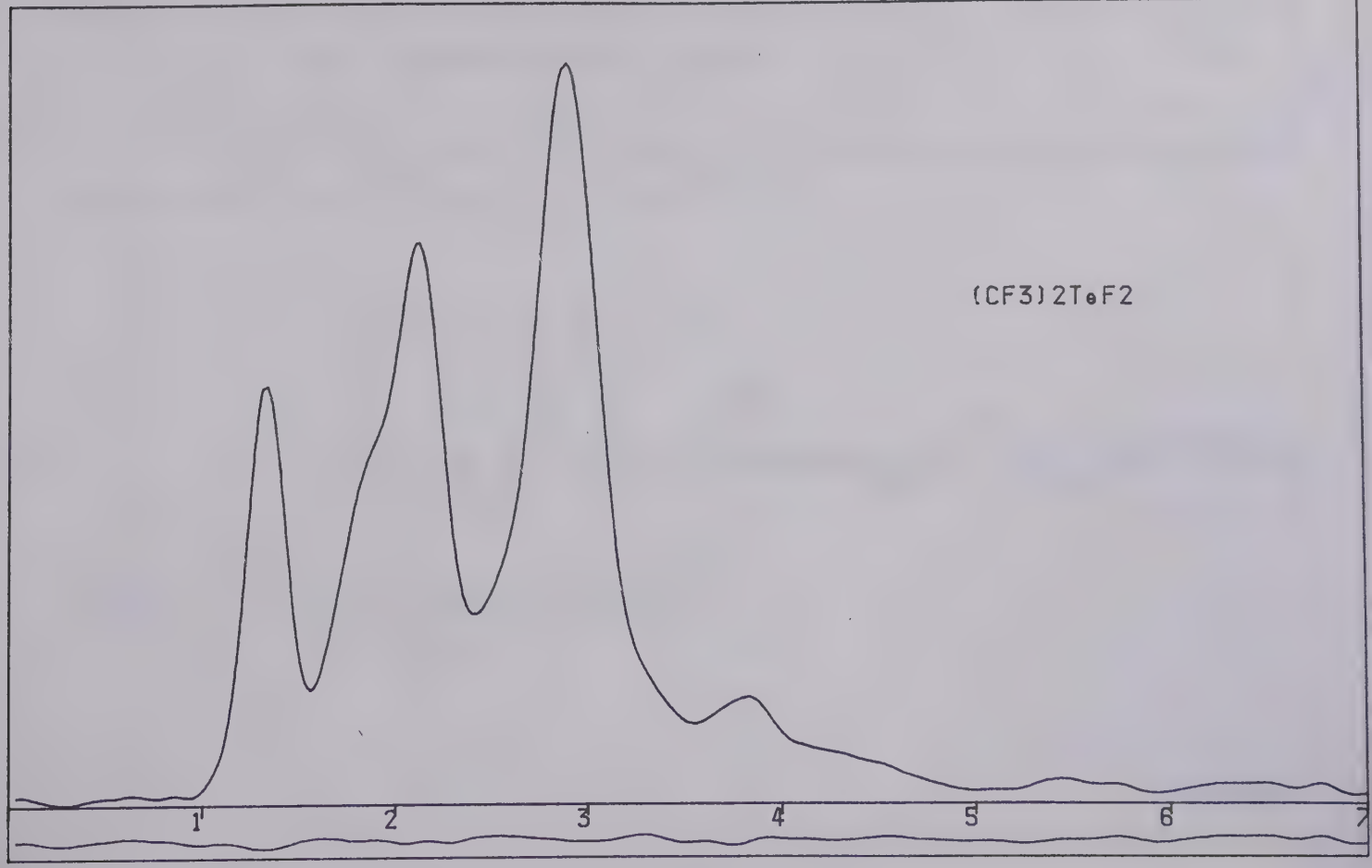
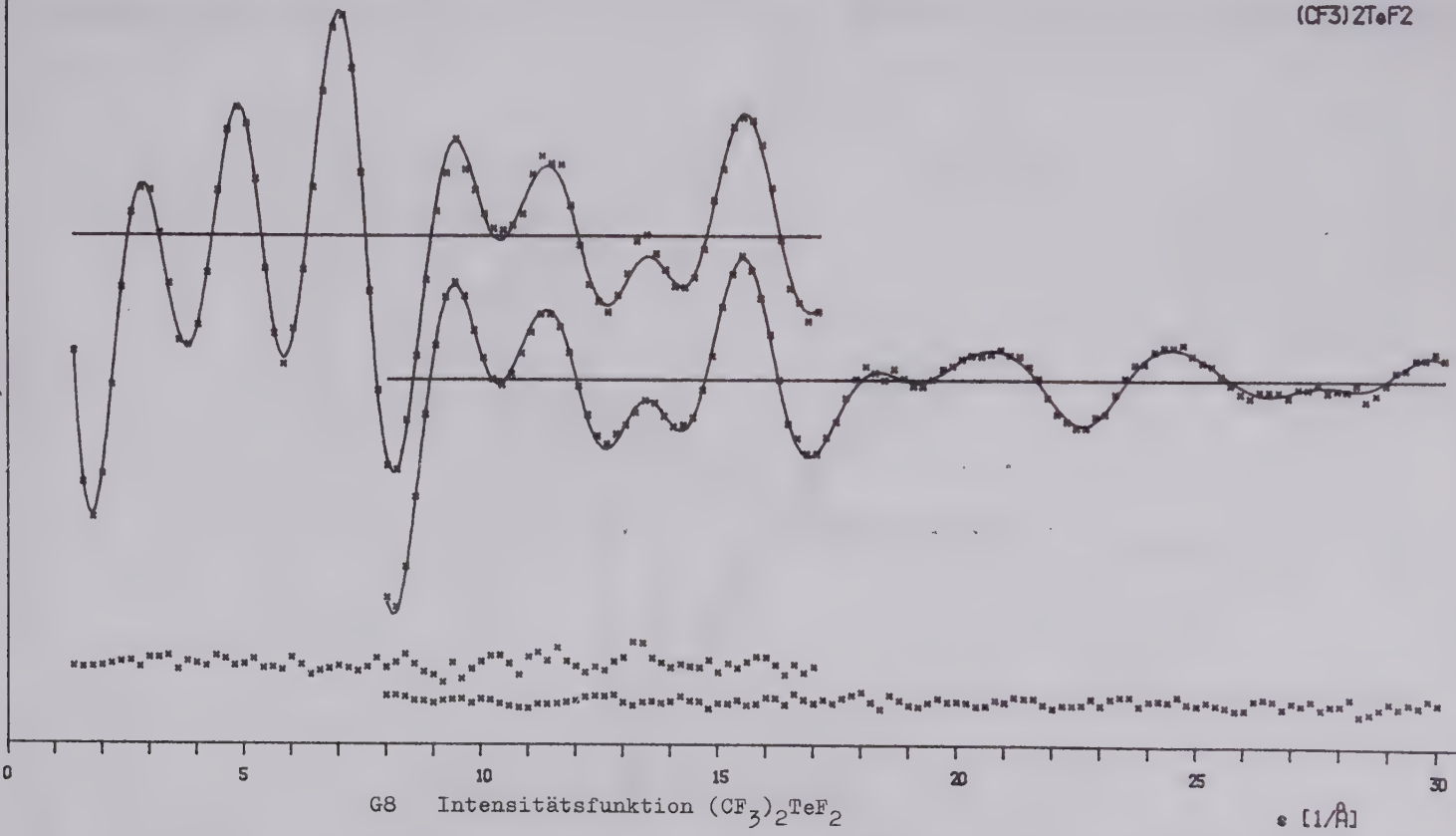


Abb. 3 Struktur des $(CF_3)_2TeF_2$



G7 Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2TeF_2$



G8 Intensitätsfunktion $(CF_3)_2TeF_2$

Tab. 11 Kartesische Koordinaten $(CF_3)_2TeF_2$

	X	Y	Z
Te	0.	0.	0.
C	1.577	1.448	0.
F	1.100	2.693	0.
F	2.358	1.323	1.074
F	2.358	1.323	-1.074
C	1.577	-1.448	0.
F	1.100	-2.693	0.
F	2.358	-1.323	1.074
F	2.358	-1.323	-1.074
F	0.298	0.	1.830
F	0.298	0.	-1.830

Tab. 12 Atomabstände $(CF_3)_2TeF_2$

	Te										
Te	0.	C									
C	2.140	0.	F								
F	2.909	1.334	0.	F							
F	2.909	1.334	2.148	0.	F						
F	2.909	1.334	2.148	2.148	0.	C					
C	2.140	2.895	4.168	3.072	3.072	0.	F				
F	2.909	4.168	5.386	4.343	4.343	1.334	0.	F			
F	2.909	3.072	4.343	2.646	3.408	1.334	2.148	0.	F		
F	2.909	3.072	4.343	3.408	2.646	1.334	2.148	2.148	0.	F	
F	1.854	2.661	3.353	2.562	3.798	2.661	3.353	2.562	3.798	0.	F
F	1.854	2.661	3.353	3.798	2.562	2.661	3.353	3.792	2.562	3.660	0.

Aus Tab. 12 wird ersichtlich, daß vier Abstände F..F existieren, die bei 2.6 Å liegen. Nach R. J. Abraham & R. Stölevik[39] bewirken diese intramolekularen Wechselwirkungen im Bereich 2.6 - 3.0 Å eine Erniedrigung des Gesamtpotentials des Moleküls. Ein Winkel F_aTeF_a größer als 161.49° läßt diese kurzen Abstände nicht zu.
Vergleicht man die CTeC-Winkel der drei untersuchten Moleküle, so wird deutlich, daß beim $(CF_3)_2TeF_2$ ein wesentlich kleinerer Wert resultiert. Tab. 6 und Tab. 12 mit den Atomabständen des $(CF_3)_2Te$ sowie des $(CF_3)_2TeF_2$ zeigen auch hier einen dirigierenden Einfluß der Abstände in zwei Werten bei 2.87 Å bzw. 2.65 Å durch intramolekulare F..F-Wechselwirkungen auf die Winkelgröße.

4. Struktur-Analyse

Die Schwierigkeit bei den Molekülen mit großem Zentralatom (z. B. Te) besteht in dem hohen Intensitätsabfall bei höheren s-Werten.
Der Term $\cos(\eta_i - \eta_j)$ in der molekularen Intensitätsfunktion verschwindet bei bestimmten Werten des Arguments ($\pi/2, \pi, \ldots$). Dies tritt ein bei $s \approx 20$ Å^{-1} für die Te..F-Abstände (s. Abb. 4).

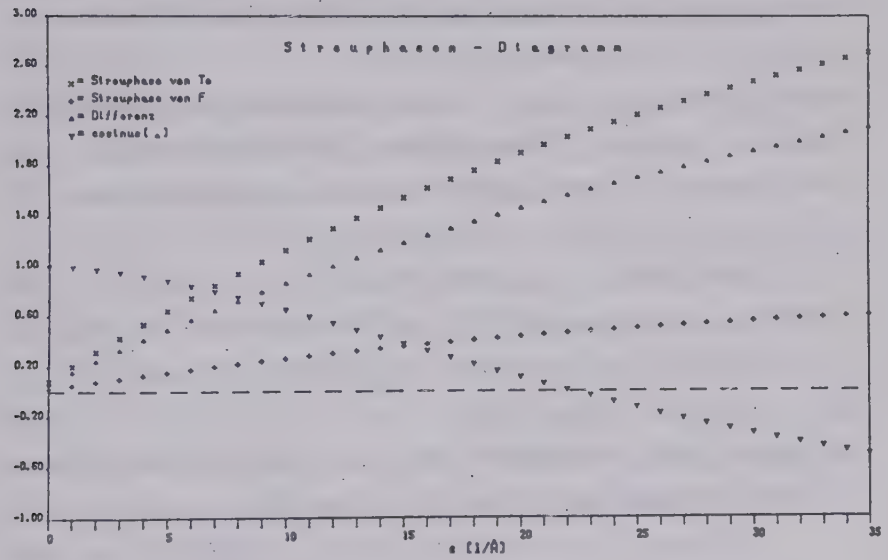


Abb. 4 Streuphasen Te - F

Die Schwingungsamplituden (l_{ij}) Te-C, Te..F und Te-Cl sind stark mit den Streuphasen des Tellurs korreliert.
Der Fehler in den Phasen hat somit einen Einfluß auf die Anpassung der Schwingungsamplituden.

4.1 $(CF_3)_2Te$

Die Radialverteilungsfunktion wurde aus den Intensitätsdaten der Elektronenbeugung durch eine Sinus-Fourier-Transformation erhalten.

Dabei zeigte die Kurve Peaks bei ca. 1.3 Å (C-F-Abstände), bei ca. 2.1 Å (Te-C-Abstände), bei ca. 2.9 Å (Te..F- und andere Abstände), sowie um 4.5 Å und 5.5 Å (verschiedene ungebundene Abstände).

Das vorläufige Modell beruhte auf den Annahmen einer C_{3v}-Symmetrie der CF_3-Gruppen, den vier geometrischen Parametern und elf Schwingungsamplituden.

Nach der ersten Untergrundverbesserung konnte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares-fit) eine Verbesserung der Ausgangsparameter erreicht werden

mit: Te-C 2.143 Å C-F 1.337 Å

∢CTeC 88.8° ∢TeCF 111.4°

(index of resolution für R500 = 13.11, für R250 = 21.13).

Die vorliegende Struktur (Tab. 4) erreichte Werte für R500 = 4.64 und R250 = 10.55.

Es wurden fünf Untergrundverbesserungen mit sich anschliessenden least-squares-Rechnungen durchgeführt.

4.2 $(CF_3)_2TeCl_2$

Bei dem Modellansatz des $(CF_3)_2TeCl_2$ sollte unter der Annahme von C_{3v}-Symmetrie der CF_3-Gruppen aufgrund des geringen Elektronegativitätsunterschiedes zwischen -Cl und -CF_3[13,14] die Cl-Substituenten sowohl axial wie auch äquatorial eingehen können.
Die Radialverteilungsfunktion zeigt die Abstände bei ca. 1.3 Å (C-F-Abstände), bei ca. 2.1 Å (Te-C-Abstände), bei ca. 2.4 Å (Te-Cl-Abstände), bei ca. 3.1 Å (Te..F-Abstände), sowie um 4.3 Å, 4.8 Å, 5.5 Å (ungebundene intramolekulare Abstände).
Mit sieben geometrischen Parametern und sechzehn Schwingungsamplituden wurden beide Möglichkeiten gerechnet.
Bei Index of Resolution-Werten von R500 = 8.22 und R250 = 15.07 deckte sich die experimentelle Kurve am besten mit dem Modell der axialen Chloratome. Dabei wurde ein Winkel Tau eingeführt, der die CF_3-Gruppen gegeneinander dreht.

Das beste Ergebnis für das Modell der äquatorialen Chloratome erreichte nur R500 = 20.38 und R250 = 20.69. Da sich die Anpassung nicht auf so niedrige Indexwerte wie bei $(CF_3)_2Te$ und $(CF_3)_2TeF_2$ verfeinern lassen konnte, besteht die Möglichkeit, daß die Radialverteilungsfunktion einen geringen Anteil des Konformerengleichgewichts enthalten könnte.

4.3 $(CF_3)_2TeF_2$

Die Radialverteilungsfunktion des $(CF_3)_2TeF_2$ zeigte Peaks bei ca. 1.3 Å (C-F-Abstände), 1.85 Å (Schulter, Te-F-Abstände), 2.1 Å (Te-C-Abstände), 2.9 Å (Te..F-Abstände), sowie um 3.8 Å, 4.5 Å und 5.4 Å (ungebundene intramolekulare Abstände).

Es wurde C_{3v}-Symmetrie der CF_3-Gruppen angenommen. Die Anpassung erfolgte mit sechs geometrischen Parametern und siebzehn Schwingungsamplituden.

Nach mehreren graphischen Untergrundverbesserungen mit anschließenden least-squares-Rechnungen konnte eine Verbesserung der Parameter erreicht werden mit:

Te-C	2.16 Å	C-F	1.34 Å
Te-F	1.87 Å	∢CTeC	95.7°
∢TeCF	111.7°	∢FTeF	157.2°

(index of resolution R500 = 20.99, R250 = 33.08).

Weitere Verfeinerungen und Untergrundverbesserungen führten zur vorliegenden Struktur (Tab. 10). Die Indexwerte erreichten R500 = 7.57 und R250 = 7.76, wobei es notwendig wurde, einige, stark miteinander korrelierte Schwingungsamplituden zu fixieren (s. Tab. 10).

5. Diskussion

Der große Unterschied in den Winkeln FTeF (161.49°) und ClTeCl (176.72°) kann anhand der VEPA-Hypothese nach Gillespie[12] damit erklärt werden, daß bindende Molekülorbitale mit fallender Elektronegativität des gebundenen Atoms größer werden, so daß beim $(CF_3)_2TeCl_2$ eine Vergrößerung der Orbitale mit höherer geometrischer Raumerfüllung, d. h. also auch stärkerer Winkelaufweitung, einhergehen sollte.
Weiter fällt auf, daß bei Vergleich der Summen der Kovalenzradien Te-Cl (2.36 Å) und Te-F (2.01 Å) mit den Kovalenzradien nach Pauling[14]: Te 1.37 Å
Cl 0.99 Å
und F 0.64 Å die experimentellen Werte einen signifikanten Unterschied aufweisen. Der Te-Cl-Bindungsabstand mit 2.39 Å liegt im erwarteten Bereich bei Berücksichtigung der Möglichkeit von Rückbindungen eines Atoms. Die axiale Position, die in trigonal bipyramidalen Strukturen länger ist als die äquatoriale, wird von den stärkeren Bindungspartnern besetzt. Chlor mit der Möglichkeit der Öffnung der d-Orbitale nimmt diese Stellung ein.
Ganz anders dagegen mutet der Te-F-Abstand von 1.85 Å an. Hier wird die axiale Position verkürzt! Der Abstand des Tellurs zum axialen Fluor ist kürzer als die Kovalenzradien. Damit überwiegt beim $(CF_3)_2TeF_2$ offensichtlich der elektrostatische Anteil gegenüber dem sterischen.
Dies drückt sich darin aus, daß auch der Winkel FTeF sich

gegensätzlich zur Voraussage verhält. Die Größe FTeF von 161.49 Grad erklärt sich jedoch durch die dadurch möglichen intramolekularen F..F-Abstände im Bereich 2.6 Å bis 3.0 Å[39] (s. Tab. 12).

Die Möglichkeit der Erniedrigung der Energie bewirkt eine Stabilisierung des Moleküls, so daß auch eine Verkürzung des axialen Abstandes aufgewogen wird.

$(CF_3)_2TeCl_2$ dagegen kann durch die Annäherung von Cl an die CF_3-Gruppen keinen Energiegewinn erhalten und die Struktur lehnt sich an die Voraussagen der VEPA-Hypothesen.

6. Zusammenfassung

Der ClTeCl-Winkel mit einer Öffnung von 176.72° entspricht den Erwartungen.
Demgegenüber weicht der FTeF-Winkel im $(CF_3)_2TeF_2$ von den Voraussagen ab. Die zwei axialen Fluoratome neigen sich den Perfluormethylgruppen stärker zu (161.49°).
Ziolo&Troup[41] äußern die Ansicht, daß bei Verbindungen des Tellurs die sterischen Effekte stark von elektrostatischen Kräften überlagert werden. Die Einbeziehung dieser Überlegungen wird in Zukunft das theoretische Modell der Sterik (Elektronegativität) von Molekülen (Gillespie[12]) erweitern und verbessern.
Berücksichtigt man die intramolekulare Wechselwirkung von Fluoratomen[39], die einen stabilisierenden und damit strukturimmanenten Beitrag leistet - anziehendes Potential für die Werte 2.6 Å bis 3.0 Å -, so wirkt die Annäherung der axialen Fluoratome im $(CF_3)_2TeF_2$ an die CF_3-Gruppen folgerichtig (vier Abstände F..F um 2.6 Å).

7. Anhang

7.1 Rechnerprogramme

Die verwendeten Programme zur Umsetzung der Daten aus der Elektronenbeugung und zur Anpassung der experimentellen Werte waren:

LAMBDA (Univac)
LOCHSTREIF (Tektronix)
INTSEC (Tektronix)
INSTAN (Tektronix)
EB (Univac)

Das erste Programm berechnet aus den Ringabständen der ZnO-Beugung und den zugehörigen Millerindices die jeweilige Wellenlänge.
Nach dem Einlesen des Lochstreifens mit den Photometerdaten (LOCHSTREIF) berechnet INTSEC die Streuintensität $I_{tot}^{ex}(s)$ mit Berücksichtigung der Sektorfunktion in Abständen von $\Delta s = 0.2\ \text{Å}^{-1}$.
INSTAN stanzt das Ergebnis aus.
EB enthält drei unabhängige Programme:

1. MODEL berechnet für beliebige Modelle die $sM^{th}(s)$ und $RVF^{th}(r)$.
2. RADIAL berechnet die theoretischen und experimentellen sM(s)- und RVF(r)-Funktionen und verbessert den anfangs graphisch bestimmten Untergrund.
3. STRUCT paßt die geometrischen Parameter und die Schwin-

gungsamplituden nach dem least-squares-Verfahren an.

Die sterischen Molekülmodelle zeichnete ein Programm MOLMOD und die Abbildungen der Intensitäten sowie der Radialverteilungsfunktionen wurden auf einem Plotter der Firma Watanabe erstellt.

7.2 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

		Seite
Abb. 1	Struktur des $(CF_3)_2Te$	23
Abb. 2	Struktur des $(CF_3)_2TeCl_2$	29
Abb. 3	Struktur des $(CF_3)_2TeF_2$	36
Abb. 4	Streuphasen-Diagramm (Te - F)	41
G1	Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2Te$	24
G2	Intensitätsfunktion $(CF_3)_2Te$	25
G3	Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$	30
G4	Intensitätsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$	31
G5	Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$ (CF_3 axial)	32
G6	Intensitätsfunktion $(CF_3)_2TeCl_2$ (CF_3 axial)	33
G7	Radialverteilungsfunktion $(CF_3)_2TeF_2$	37
G8	Intensitätsfunktion $(CF_3)_2TeF_2$	38
Tab. 1	Thermodynamische Daten	19
Tab. 2	Apparative Daten zur Ermittlung der Wellenlänge	20
Tab. 3	Apparative Daten	21
Tab. 4	Struktur des $(CF_3)_2Te$	22
Tab. 4a	Vergleich in der VI. Hauptgruppe	26
Tab. 5	Kartesische Koordinaten $(CF_3)_2Te$	27
Tab. 6	Atomabstände $(CF_3)_2Te$	
Tab. 7	Struktur des $(CF_3)_2TeCl_2$	28
Tab. 8	Kartesische Koordinaten $(CF_3)_2TeCl_2$	34
Tab. 9	Atomabstände $(CF_3)_2TeCl_2$	
Tab. 10	Struktur des $(CF_3)_2TeF_2$	35
Tab. 11	Kartesische Koordinaten $(CF_3)_2TeF_2$	39
Tab. 12	Atomabstände $(CF_3)_2TeF_2$	

8. Literatur

1) G. Gundersen, K. Hedberg, T. G. Strand
J. Chem. Phys. 68, 3548 (1978)

2) H. Oberhammer, H. Seppelt, K. Seppelt
Inorg. Chem. 18, 2226 (1979)

3) H. Oberhammer, H. Seppelt, K. Seppelt
Inorg. Chem. 17, 1435 (1978)

4) P. P. Barzdain, N. V. Aleksew
J. Struct. Chem. 9, 520 (1968)

5) P. Diehl, A. C. Kunarev, H. Bösinger
Organomet. Chem. 145, 303 (1978)

6) I. C. Bowater, R. D. Brown, F. C. Burden
J. Mol. Spectry. 28, 454 (1968)

7) H. Oberhammer, D. LeVan, J. Grobe
Inorg. Chem. 21, 275 (1982)

8) S. B. Pierce, C. D. Cornwell
J. Chem. Phys. 48, 2118 (1968)

9) C. S. Bartell, K. W. Hansen
Inorg. Chem. 4, 1777 (1965)

10) E. A. Cohen
Diss. Univ. Wisconsin 1966, Diss. Abstr. 27, 66 (1966)

11) H. Oberhammer, R. C. Knerr, J. M. Shreeve
Inorg. Chem. 20, 3871 (1981)

12) R. J. Gillespie
Angew. Chem. 20, 885 (1967)

13) N. Gordy, R. L. Cook
Microwave Molecular Spectra, Interscience Publishers, John Wiley&Sons, New York (1970)

14) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim (1962)

15) R. S. Drago, Physical Methods in Chemistry, W. B. Saunders Co. (Philadelphia, London, Toronto), p. 87 (1977)

16) V. P. Spiridonov, A. A. Ischenko, L. S. Ivashkevich
J. Mol. Struct. 72, 153 (1981)

17) S. H. Bauer, "Diffraction of Electrons by Gases", in Physical Chemistry, An Advanced Treatise, (ed: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost), Academic Press, New York, Vol. IV., Chap. 14 (1970)

18) M. Davis, Electron Diffraction in Gases, Marcel Dekker, New York (1971)

19) T. Mayer-Kuckuk, Physik der Atomkerne, B. G. Teubner, Stuttgart, p. 104ff (1970)

20) M. Born
Z. Physik, 38, 803 (1926)

21) N. F. Mott, H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, 3rd ed., Oxford Univ. Press, London (1965)

22) R. A. Bonham, R. Iijima
J. Chem. Phys., 42, 2631 (1965)

23) J. Haase
Z. Naturforschg., 25a, 936 (1970)

24) C. Tavard, S. Nicolas, M. Raoult
J. Chim. Phys., 64, 540 (1967)

25) D. A. Kohl, R. A. Bonham
J. Chem. Phys., 47, 1634 (1967)

26) P. J. W. Debye
J. Chem. Phys., 9, 55 (1941)

27) N. B. Slater, Theory of Unimolecular Reactions, Chap. 3, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1959)

28) A. Almenningen, O. Bastiansen, M. Traetteberg
Acta Chem. Scand., 15, 1557 (1961)

29) S. Herberg, D. Naumann
Z. anorg. allg. Chem., 494, 151 (1982)

30) S. Herberg, D. Naumann
Z. anorg. allg. Chem., 492, 95 (1982)

31) D. Naumann, S. Herberg
J. Flourine Chem., 19, 205 (1982)

32) W. Zeil, J. Haase, L. Wegmann
Z. Instrumentenkunde, 74, 84 (1966)

33) U. Blukis, P. H. Kasai, R. J. Myers
J. Chem. Phys., 38, 2733 (1963)

34) A. H. Lowrey, C. George, P. D'Antonio, J. Karle
J. Mol. Struct., 63, 243 (1980)

35) T. Iijima, S. Tsuchiga, M. Kimura
Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2564 (1977)

36) H. Oberhammer, H. Gombler, W. Gombler, H. Willner
J. Mol. Struct., 70, 273 (1981)

37) A. Haaland, 3rd Conference on Determination of Molecular Structures by MW Spectroscopy and Electron Diffraction, Tübingen (1982)

38) C. J. Marsden, G. M. Sheldnik
J. Mol. Struct., 10, 405 (1971)

39) R. J. Abraham, R. Stölevik
Chem. Phys. Lett., 77, 1 (1981)

40) G. D. Christofferson, R. A. Sparks, J. D. McCullough
Acta Cryst., 11, 782 (1958)

41) R. F. Ziolo, J. M. Troup
J. Am. Chem. Soc., 105, 229 (1983)

Lebenslauf

geboren am 3.9.1954	in Oberhausen/Rhld.
1961 - 1965	Volksschule
1965 - 1971	Realschule (mittlere Reife)
1971 - 1973	Gymnasium (Reifezeugnis)
1973 - 1975	Bundeswehr
1975 - 1977	Universität Dortmund (Vordiplom)
1977 - 1981	Universität Tübingen Diplom : Mikrowellenuntersuchungen
1981 - 1984	Dissertation (Tübingen)

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren, Dozenten und Doktoren:
Bayer, Boddenberg, Eicher, Gauglitz, Günther, Haas, Hanack, Hewers, Hoffmann, Kanert, Lindner, Lorenz, Naumann, Oberhammer, Oelkrug, Pausewang, Rickert, Simrock, Strähle, Zeil.